

Our Ref.:
KON-1866

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
K. Yamane, et al :
Serial No.: :
Filed: Concurrently herewith :
For: ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPING :
TONER AND TWO-COMPONENT :
DEVELOPING AGENT :
- - - - -x


March 22, 2004

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,


MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
475 Park Avenue South
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No.: JP2003-093894 Filed March 31, 2003.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

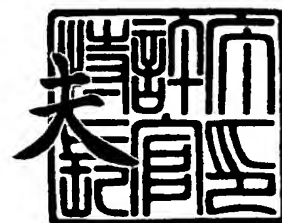
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 3 8 9 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 3 8 9 4]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 2 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2550943

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08
G03G 9/087

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカ株式会社内

【氏名】 山根 健二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカ株式会社内

【氏名】 大村 健

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカ株式会社内

【氏名】 内野 泰子

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、画像形成方法及び電子写真画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも樹脂と着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、

ドメイン・マトリクス構造を有する金属酸化物粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 前記ドメインがチタン化合物を含み、前記マトリクスがケイ素化合物（シリカ）を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 前記ドメインがジルコニウム化合物またはアルミニウム化合物を含み、前記マトリクスがケイ素化合物（シリカ）を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 前記ドメインと金属酸化物粒子とが共に実質的に球形であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 前記金属酸化物粒子の平均一次粒子径 A と前記ドメインの平均一次粒子径 B との比 (B/A) が $0.05 \sim 0.4$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 前記金属酸化物粒子の個数基準の平均一次粒子径が $20 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ の範囲であり、前記ドメインの個数基準の平均フェレ水平径が $1 \text{ nm} \sim 60 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする請求項 5 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 前記金属酸化物粒子の質量 A とドメインの質量 B との質量比 (B/A) が $0.1 \sim 0.6$ であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 前記金属酸化物粒子が疎水化处理され、該金属酸化物粒子の水分量が 2% 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 トナーを構成するトナー粒子の中で、角がないトナー粒子の割合が 50 個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が 27%以下であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】 前記トナー粒子が、互いに異なる樹脂組成物によってカプセル化されているか、または、表面修飾されていることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーとキャリアにより調製されたことを特徴とする二成分現像剤。

【請求項 12】 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーを含む現像剤を用いることを特徴とする電子写真画像形成装置。

【請求項 13】 請求項 12 に記載の電子写真画像形成装置を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、画像形成方法及び電子写真画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、静電荷像現像用トナーを用いた電子写真方式の画像形成方法としては簡便さの観点より磁気ブラシ等を用いた乾式現像方式が一般に用いられている。また、電子写真法においては、現在では小型・高速で画像品位の高いカラープリンタの開発競争が激化している。

【0003】

カラープリンタを小型化する為には転写装置をシンプル、且つ、コンパクトに設計しつつ、帯電や現像バイアスを工夫することで、クリーナーユニットを取り除くことを可能にした、いわゆる、クリーナーレスプロセスがある（例えば、特許文献 1 参照。）。

【0004】

上記の装置上の課題に対して、現在、重合法トナーに代表される、粒度及び形状分布がシャープなトナーが注目されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0005】

重合法トナーを用いると、装置の小型化が容易で、画質のメリットが大きいのみならず、トナー粒子の電荷がそろっているために転写性が高いからである。

【0006】

一方で、比較的粒径の大きな外添剤（大径外添剤）を採用するメーカーが増えている（例えば、特許文献3参照。）。大径（大粒径ともいう）外添剤使用の目的は、現像を安定させると共に高い転写性を発揮させるためである。

【0007】

そこで、上記の重合トナーと大径外添剤という、各々トナー転写性を向上させる技術を組み合わる技術が開示されている（例えば、特許文献4参照。）が、重合トナーに従来公知の大径外添剤を加えるとトナー粒子への付着・固着強度が弱く、トナー粒子から大径外添剤が離脱しやすいという問題点があった。

【0008】

その理由としては、重合トナー粒子は角がない粒子であり、且つ、粒子上の面積電荷密度も均一である為、外添剤を静電的に強くトラップ出来ないためと考えている。

【0009】

また、トナー粒子から外添剤が離脱することによる問題点としては、下記のようなものが挙げられる。

【0010】

(a) 例えば、二成分現像剤の場合、キャリアや摩擦帯電付与部材を設置した現像ローラに外添剤が移行、汚染されることにより、摩擦帯電が阻害され、帯電不良が起こりやすい。その結果、現像剤や現像器の寿命が低下する。

【0011】

(b) 離脱した外添剤が感光体表面に突き刺さり、その感光体表面部位にトナー粒子が接触し、トナー固着が発生する。トナー固着のおきた部位は、電位の下

がらない部位となり、当業界でいうところのホワイトスポットが発生する。

【0012】

(c) 帯電装置を汚染し、帯電不良を起こしやすくなり、その結果、当業界でいうところの、ハーフトーンの白すじが発生する。

【0013】

トナー粒子への外添剤の付着・固着強度を高めるには、大径シリカ（例えば特許文献3参照。）が有効であるが、大径のシリカ粒子を用いた場合、負帯電性が強く、トナー帯電量の上昇を招く問題があり、また、負帯電性の強い大径シリカは、転写性は高めるものの小径の感光体と組み合わせると分離時に剥離放電が発生しやすく、ハーフトーンに放電によるムラが生じやすいという問題があった（当業者間では転写はじきと呼ばれることが多い）。特にこれらの問題は、低湿度環境において顕著であった。

【0014】

上記の二つの問題を解決するために、本発明者等は、大径外添剤をカプセル構造（例えば、異なる組成の金属酸化物で被覆したもの）化する試み（例えば、特許文献5、6参照。）を行ったが、付着・固着強度の向上と転写はじきの問題を十分に解決することは出来なかった。

【0015】

【特許文献1】

特開2002-132015号公報

【0016】

【特許文献2】

特開2000-214629号公報

【0017】

【特許文献3】

特開2001-66820号公報

【0018】

【特許文献4】

特開2002-287410号公報

【0019】

【特許文献5】

特開2002-148848号公報

【0020】

【特許文献6】

特開平7-89721号公報

【0021】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高転写性でクリーナープロセスへの高い適合性を有し、感光体表面の傷発生がなく（ホワイトスポットが発生しない）、キャリア、現像ローラや帯電装置の汚染がなく、トナーブリスタの発生がない、静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、画像形成方法及び電子写真画像形成装置を提供することである。

【0022】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成1～13により達成された。

【0023】

1. 少なくとも樹脂と着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、ドメイン・マトリクス構造を有する金属酸化物粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0024】

2. 前記ドメインがチタン化合物を含み、前記マトリクスがケイ素化合物（シリカ）を含むことを特徴とする前記1に記載の静電荷像現像用トナー。

【0025】

3. 前記ドメインがジルコニウム化合物またはアルミニウム化合物を含み、前記マトリクスがケイ素化合物（シリカ）を含むことを特徴とする前記1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【0026】

4. 前記ドメインと金属酸化物粒子とが共に実質的に球形であることを特徴と

する前記 1～3 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0027】

5. 前記金属酸化物粒子の平均一次粒子径 A と前記ドメインの平均一次粒子径 B との比 (B/A) が 0.05～0.4 であることを特徴とする前記 1～4 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0028】

6. 前記金属酸化物粒子の個数基準の平均一次粒子径が 20 nm～300 nm の範囲であり、前記ドメインの個数基準の平均フェレ水平径が 1 nm～60 nm の範囲であることを特徴とする前記 5 に記載の静電荷像現像用トナー。

【0029】

7. 前記金属酸化物粒子の質量 A とドメインの質量 B との質量比 (B/A) が 0.1～0.6 であることを特徴とする前記 1～6 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0030】

8. 前記金属酸化物粒子が疎水化处理され、該金属酸化物粒子の水分量が 2 % 以下であることを特徴とする前記 1～7 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0031】

9. トナーを構成するトナー粒子の中で、角がないトナー粒子の割合が 50 個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が 27 % 以下であることを特徴とする前記 1～8 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0032】

10. 前記トナー粒子が、互いに異なる樹脂組成物によってカプセル化されているか、または、表面修飾されていることを特徴とする前記 1～9 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0033】

11. 前記 1～10 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーとキャリアにより調製されたことを特徴とする二成分現像剤。

【0034】

12. 前記1～10のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを含む現像剤を用いることを特徴とする電子写真画像形成装置。

【0035】

13. 前記12に記載の電子写真画像形成装置を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0036】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は上記の問題点を種々検討した結果、請求項1に記載のように、少なくとも樹脂と着色剤を含有するトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子が、ドメイン・マトリクス構造からなる金属酸化物粒子を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが、本発明に記載の効果、即ち、高転写性でクリーナープロセスへの高い適合性を有し、感光体表面の傷発生がなく（ホワイトスポットが発生しない）、キャリア、現像ローラや帯電装置の汚染がなく、トナーブリスタの発生がないという優れた効果を示すことがわかった。

【0037】

上記のドメイン・マトリクス構造の好ましい例としては、ドメインがチタン化合物であり、マトリクスがケイ素化合物であるもの、ドメインがジルコニウム化合物またはアルミニウム化合物であり、マトリクスがシリカを含む金属酸化物粒子が好ましい。

【0038】

ドメイン・マトリクス構造を有する金属酸化物粒子の一例として、ドメインにチタン化合物を含み、マトリクスにシリカを含有させた粒子を外部添加剤（外添剤）として用いると、例えば、従来公知の大径外添剤の一例である、大径シリカ粒子使用時における種々の問題点（負帯電性が強く、トナー帯電量の上昇を招く問題があり、また、負帯電性の強い大径シリカは、転写性は高めるものの小径の感光体と組み合わせると分離時に剥離放電が発生しやすく、ハーフトーンに放電によるムラが生じやすい）を解決できることがわかった。

【0039】

本発明に係るドメインマトリクス構造からなる金属酸化物粒子は大径外添剤で

ることが好ましいが、その好ましいメカニズムは明らかではないが、ドメイン径の制御が転写はじき性能にとりわけ相関が高いことから推察すると、抵抗と誘電率の異なる金属酸化物同士が、原子レベルで均質化するのではなく、一定の静電容量をもつドメインを形成しながら、適度な距離を隔てることにより、粒子内の電荷の保持とリークのバランスが最適化されるのだと推察している。

【0040】

《ドメイン・マトリクス構造からなる金属酸化物粒子》

本発明に係るドメイン・マトリクス構造からなる金属酸化物粒子について説明する。

【0041】

(ドメイン・マトリクス構造)

本発明に係る、ドメイン・マトリクス構造からなる金属酸化物粒子について図1を用いて説明する。

【0042】

本発明に係る、ドメイン・マトリクス構造とは、海島構造を有するともいい、海島構造とは、図1に示すように、連続相（連続相がマトリクスであり、海を表す領域である）中に、閉じた界面（相と相との境界）を有する島状の相が存在する構造のものをいう。

【0043】

図1において、1が金属酸化物粒子であり、2が連続相の領域である、マトリクス（海ともいう）であり、3がドメインを示す。

【0044】

すなわち、本発明に係る金属酸化物粒子は、粒子を構成する金属酸化物粒子の中に、お互いに相溶せずに、それぞれが独立した相（ドメイン（島）、マトリクス（海））を形成する構成成分を各々有し、一方が島、もう一方が海を形成して、ドメイン・マトリクス構造（海島構造）からなる金属酸化物粒子を形成する。

【0045】

(ドメイン・マトリクス構造の観察)

本発明に係る、ドメイン・マトリクス構造の観察は、FE-TEM（電界放射

型透過電子顕微鏡)を用いて、粒子の観察を行い、併せて、目的とする元素のマッピングを行うことにより行うことが出来る。

【0046】

(ドメインのフェレ水平径、金属酸化物の粒子径)

引き続き、市販の画像解析装置(ルーゼックスF(日本ニコレ社製))を用いて、ドメインのフェレ水平径、ドメイン・マトリクス構造を有する金属酸化物粒子の粒子径等が求められる。

【0047】

ここで、フェレ水平径とは、粒子を水平上に任意の状態で置いたときにおける粒子の水平方向の長さを表すもので、島部のフェレ水平径とは、この様に任意に置かれた金属酸化物粒子の内部に存在する各島の水平方向の長さを表すものである。

【0048】

本発明では、金属酸化物粒子の個数基準の平均一次粒子径が20nm~300nmの範囲であることが好ましく、更に好ましくは35nm~180nmであり、特に好ましくは、60nm~140nmの範囲である。

【0049】

また、ドメインの個数基準の平均フェレ水平径が1nm~60nmの範囲が好ましく、更に好ましくは、2nm~60nmであり、特に好ましくは、4nm~20nmの範囲である。

【0050】

また、前記金属酸化物粒子の平均一次粒子径Aと前記ドメインの平均フェレ水平径Bとの比(B/A)が0.02~0.4であることが好ましく、更に好ましくは、0.06~0.2の範囲である。

【0051】

(ドメイン、マトリクスを構成する金属酸化物)

ドメイン・マトリクス構造を有する金属酸化物の金属粉としては、アルミニウム、ケイ素、マンガン、ニオブ、ジルコニウム、チタン、マグネシウム、鉄などが例示されるが、これらの中で、ドメインとして好ましいのは、チタン、ジルコ

ニウムまたはアルミニウムであり、マトリクスとして好ましいのは、シリカである。

【0052】

(実質的に球形)

本発明では、ドメインとドメイン・マトリクス構造を有する金属酸化物粒子とが共に実質的に球形であることが好ましい。

【0053】

ここで、『実質的に球形』とは、下記の画像解析装置により算出される、下記式で表される形状係数が1.0～1.2の範囲である場合を示すが、好ましくは、1.0～1.1の範囲である。

【0054】

(式)

$$\text{形状係数} = ((\text{最大径} / 2)^2 \times \pi) / \text{投影面積}$$

ここで、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」(日本電子社製)を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して形状係数を算出した。

【0055】

(ドメインと金属酸化物粒子の質量比)

前記金属酸化物粒子中に存在するドメインの質量%としては、10質量%～60質量%の範囲が好ましく、更に好ましくは、15質量%～45質量%であり、特に好ましくは、20質量%～40質量%の範囲である。

【0056】

ここで、金属酸化物中でのドメインの質量%の算出は、市販の蛍光X線分析により、ドメイン中の金属元素とマトリクスを構成する金属元素との元素比を求めることにより算出する。

【0057】

例えば、ドメインが酸化チタン (TiO_2)、マトリクスがシリカ (SiO_2) の場合、ドメイン中の Ti 、マトリクスは Si に注目して、X線を用いての元素分析を行い、得られた結果を、各々 TiO_2 量、 SiO_2 量に換算し、下記式を用いて算出する。

【0058】

(式)

$$(\text{TiO}_2) / (\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 \text{ (質量\%)}$$

(金属酸化物粒子の疎水化処理及び水分量規定)

本発明では、前記金属酸化物粒子は、疎水化処理が施され、且つ、金属酸化物粒子の水分量が2%以下であることが好ましく、更に好ましくは、0.1%~1.5%の範囲である。

【0059】

金属酸化物粒子は後述する疎水化剤により疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の程度は、メタノールウェッタビリティで表示され、数値としては40~95の範囲が好ましい。

【0060】

ここで、メタノールウェッタビリティとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量250mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸せきされているビュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量を a (ml) とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

【0061】

(式)

$$\text{疎水化度} = \{a / (a + 50)\} \times 100$$

疎水化処理に用いられる疎水化剤としては、例えば各種チタンカップリング剤、シランカップリング剤等のいわゆるカップリング剤やシリコンオイル等が好

ましく、又、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩等の疎水化剤も好ましい。中でもシランカップリング剤を用いた表面処理が最も好ましい。

【0062】

また、水分量の測定は、カールフィッシャー法測定装置「AQS-724」（平沼産業（株）製）により行われ、その際特にサンプリングには注意が必要で以下のように行うのがよい。

【0063】

金属酸化物粒子を環境雰囲気下、すなわち、30℃、80RH%の環境条件下で、専用のパッキン付きネジ付き瓶にサンプルとして採取し、かつその雰囲気中で蓋を閉めることが必要である。もしその雰囲気中で蓋を閉めないと正確な水分量が得られない可能性がある。また、水分量の測定では、結合力の弱い物理吸着の影響も重要であり、測定には細心の注意が必要である。比較用としてその雰囲気下の大気を採取して測定を行う。

【0064】

（金属酸化物粒子の製造方法）

本発明に係る金属酸化物粒子は火炎燃焼法で製造することが好ましい。基本的にはハロゲンを含まないシランカップリング剤など金属カップリング剤を液状で混合し、バーナーから火炎中に噴霧する。ドメイン径の制御は、原料が含むハロゲン量をふやすと微細になるが、過剰では相分離が起きずドメインマトリクス構造を形成しなくなる。ハロゲン量は好ましくは0質量%から4質量%程度である。また、火炎の温度によって、金属酸化物粒子の温度やドメイン径を制御することも出来るが、組み合わせによって最適条件が異なるので、予備テストで条件を決定してから製造することが確実である。

【0065】

製造装置としては、一例として図5に示すような装置が用いられる。図5はこの製造装置の模式的縦断面図を示したものであり、具体的には、シロキサンを蒸気でバーナーに供給し、火炎加水分解する方法である。

【0066】

図5において、原料（金属カップリング剤混合物）21は原料タンク22から定量供給ポンプ23で導入管25を通して先端に噴霧ノズルが取り付けられたメインバーナー26に導かれる。シロキサン21は燃焼炉27の内部に噴霧され、補助火炎により着火し、燃焼火炎28が形成される。燃焼により生成した金属酸化物粒子は排ガスと共に煙道29で冷却され、サイクロン30及びバグフィルター13で分離され、回収器31、33に捕集される。排ガスは排風機34により排気される。

【0067】

《静電荷像現像用トナー》

本発明の静電荷像現像用トナーについて、トナーを構成する樹脂や着色剤については、後述する製造方法において説明するが、ここでは、本発明のトナーの好ましい特徴について説明する。

【0068】

（角がないトナー）

本発明のトナーは、トナー粒子の凝集性低減の観点から、粒子形状として、「角が無いトナー粒子」が好ましく用いられる。前記『角のないトナー粒子』について図2を用いて説明する。

【0069】

本発明に係るトナーにおいては、トナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であることが好ましく、更に好ましくは、60個数%～95個数%であり、特に好ましくは、65個数%～85個数%である。

【0070】

角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることにより、転写されたトナー層（粉体層）の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、摩耗、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がシャープとなって、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0071】

ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突部またはスト

レスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図2 (a) に示すように、トナー粒子Tの長径をLとするとときに、半径 ($L/10$) の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみ出さない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図2 (b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0072】

角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15,000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0073】

角がないトナーを得る方法は特に限定されない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0074】

《トナー粒子の個数粒度分布、個数変動係数》

本発明に係るトナー粒子は、更に個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることが好ましく、更に好ましくは9%～25%であり、特に好ましくは、12%～21%である。

【0075】

トナー粒子の個数粒度分布、個数変動係数について説明する。

トナー粒子の均一形状を示す一変数である「個数粒度分布における個数変動係

数」は、コールターカウンターTAまたはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定される。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては $100\mu\text{m}$ のものを用いて、 $1\mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布及び個数平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。トナーの「個数粒度分布における個数変動係数」（以下トナーの個数変動係数という）は下記式から算出される。

【0076】

$$\text{トナーの個数変動係数} = (S2 / Dn) \times 100 (\%)$$

式中、S2は個数粒度分布における標準偏差を示し、Dnは個数平均粒径（ μm ）を示す。

【0077】

本発明においては、トナーの基本特性として、帯電量分布がシャープであり、且つ、転写効率が高いことが必要であるが、前記記載のトナーの個数変動係数を27%以下になるように調整することが必須の要件である。また、このように調整されたトナーを画像形成装置に用いると、トナーの帯電特性が安定する、クリーニング不良が発生しにくい等の付随的な効果を示す。

【0078】

トナーにおける個数変動係数を制御する方法は特に限定されない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0079】

特に懸濁重合法等によりトナーを製造する場合、個数粒度分布における個数変動係数を27%以下とするためには分級操作が必須である。懸濁重合法では、重合前に重合性単量体を水系媒体中にトナーとしての所望の大きさの油滴に分散さ

せることが必要である。即ち、重合性単量体の大きな油滴に対して、ホモミキサーやホモジナイザーなどによる機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくすることとなるが、このような機械的な剪断による方法では、得られる油滴の個数粒度分布は広いものとなり、従って、これを重合してなるトナーの粒度分布も広いものとなる。このために分級操作が必須となる。

【0080】

また、本発明に係るトナーとしては、トナー粒子の粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であるトナーであることが好ましい。

【0081】

相対度数 (m_1) と相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0082】

本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ (D : 個々のトナー粒子の粒径) を 0.23 間隔で複数の階級 (0 ~ 0.23 : 0.23 ~ 0.46 : 0.46 ~ 0.69 : 0.69 ~ 0.92 : 0.92 ~ 1.15 : 1.15 ~ 1.38 : 1.38 ~ 1.61 : 1.61 ~ 1.84 : 1.84 ~ 2.07 : 2.07 ~ 2.30 : 2.30 ~ 2.53 : 2.53 ~ 2.76 ...) に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザにより測定されたサンプルの粒径データを、I/O ユニットの介してコンピュータに転送し、前記コンピュータにインストールされた粒度分布分析プログラムにより解析されたものである。

【0083】

《測定条件》

(1) アパーチャー: 100 μm

(2) サンプル調製法: 電解液 [ISOTON R-11 (コールターサイエントیفிக்கジャパン社製)] 50~100 ml に界面活性剤 (中性洗剤) を適量加えて攪拌し、これに測定試料 10~20 mg を加える。この系を超音波分散機にて 1 分間分散処理することにより調製する。

【0084】

(カプセル化、表面修飾)

本発明に係るトナー粒子は、互いに異なる樹脂組成物によってカプセル化されているか、または、表面修飾されていることが好ましい。

【0085】

ここで、カプセル化、表面修飾とは、市販の走査型原子間力顕微鏡を用いてトナー粒子の断面の粘弾性像を測定し、トナー粒子の内側と表面側の硬度または粘弾性挙動が異なっている場合をカプセル化しているといい、部分的に硬度が異なるまたは粘弾性挙動が異なっている場合を表面修飾されていると定義する。

【0086】

カプセル化されているトナー粒子、表面修飾されているトナー粒子の作製手段としては、トナー粒子の内側の樹脂よりも表面側に T_g (ガラス転移点) が高い樹脂を用いて、全面被覆 (カプセル化) または部分的な被覆 (表面修飾) を行うことが挙げられる。

【0087】

《離型剤》

本発明のトナーはその粒子中に、離型剤を含有させることが好ましい。

【0088】

離型剤を含有する樹脂粒子を塩析/融着させたトナーを使用することにより、トナー粒子中に均一に離型剤を包含させることができ、さらに、表面近傍にまで離型剤を包含させたトナーを形成することができる。

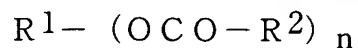
【0089】

この様に樹脂粒子中に離型剤を内包させた樹脂粒子を着色剤粒子と水系媒体中で塩析/融着させることで、微細に離型剤が分散されたトナーを得ることができ

る。

【0090】

離型剤としては、下記一般式に示す化合物が好ましい。



nは1～4の整数、好ましくは2～4、更に好ましくは3～4、特に好ましくは4である。

【0091】

R¹、R²は置換基を有しても良い炭化水素基を示す。

R¹は炭素数1～40であることが好ましく、更に好ましくは1～20であり、特に好ましくは2～5である。

【0092】

R²は炭素数1～40であることが好ましく、更に好ましくは16～30であり、特に好ましくは18～26である。

【0093】

次に代表的な例示化合物を記載する。

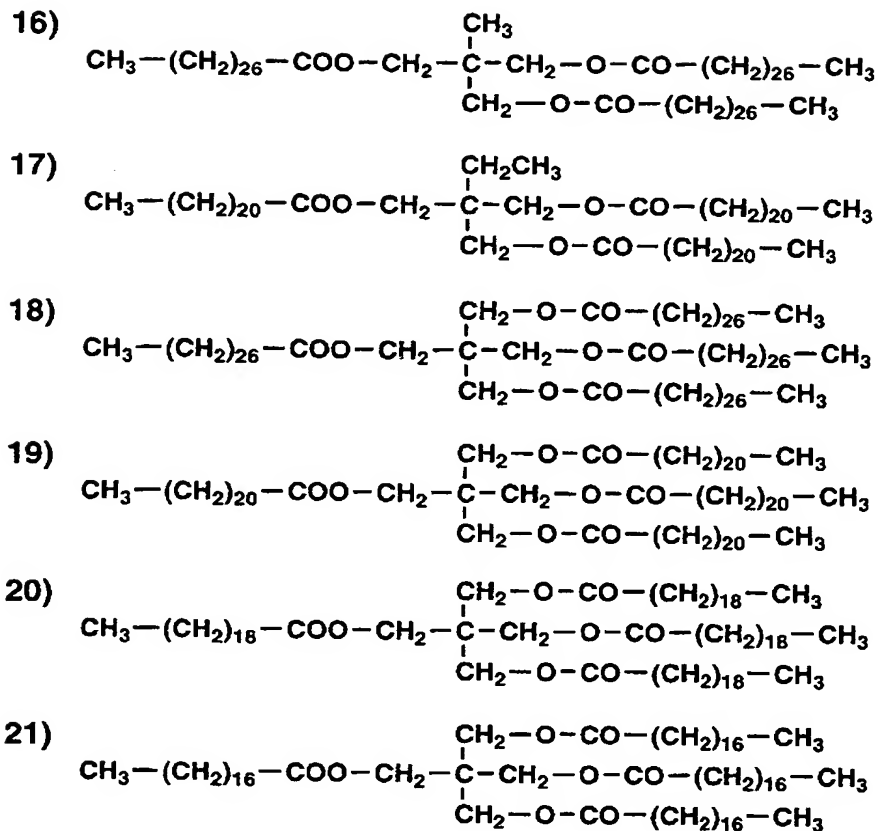
【0094】

【化1】

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
- 10)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

【0095】

【化 2】



【0096】

添加量は、トナー全体に対し1質量%～30質量%が好ましく、更に好ましくは、3質量%～25質量%である。

【0097】

《静電荷像現像用トナーの製造方法》

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。

【0098】

本発明のトナーは、着色剤の不存在下において樹脂粒子を形成し、当該樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させることにより調製されるものである。

【0099】

このように、樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合

樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0100】

また、樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

【0101】

さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。

【0102】

本発明のトナーを構成する樹脂粒子は、樹脂からなる核粒子の表面を覆うように、当該核粒子を形成する樹脂とは分子量および／または組成の異なる樹脂からなる1または2以上の被覆層が形成されている多層構造の樹脂粒子が好ましい。

【0103】

すなわち樹脂粒子の分子量分布は単分散ではなく、また、樹脂粒子は、通常、その中心部（核）～外層（殻）にかけて分子量勾配を有することが好ましい。

【0104】

本発明において、樹脂粒子を得るために「多段重合法」を用いることが、分子量分布制御の観点から、すなわち定着強度、耐オフセット性を確保する観点から好ましい。本発明において、樹脂粒子を得るための「多段重合法」とは、単量体（ n ）を重合処理（第 n 段）して得られた樹脂粒子（ n ）の存在下に、単量体（ $n+1$ ）を重合処理（第 $n+1$ 段）して、当該樹脂粒子（ n ）の表面に、単量体（ $n+1$ ）の重合体（樹脂粒子（ n ）の構成樹脂とは分散および／または組成の異なる樹脂）からなる被覆層（ $n+1$ ）を形成する方法を示す。

【0105】

ここに、樹脂粒子（ n ）が核粒子である場合（ $n=1$ ）には、「二段重合法」となり、樹脂粒子（ n ）が複合樹脂粒子である場合（ $n \geq 2$ ）には、三段以上の多段重合法となる。

【0106】

多段重合法によって得られる複合樹脂粒子中には、組成および／または分子量が異なる複数の樹脂が存在することになる。従って、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させることにより得られるトナーは、トナー粒子間において、組成・分子量・表面特性のバラツキがきわめて小さい。

【0107】

このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

【0108】

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の一例を具体的に示すと、

- (1) 樹脂粒子を得るための重合工程
- (2) 樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させてトナー粒子を得る塩析、凝集、融着する工程 (II)、
- (3) トナー粒子の分散系からトナー粒子を濾別し、トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過、洗浄工程、
- (4) 洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、
- (5) 乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0109】

以下、各工程について説明する。

離型剤を樹脂粒子（核粒子）に含有させる方法としては、離型剤を単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に油滴分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法を採用することができる。

【0110】

《塩析、凝集、融着する工程 (II)》

この塩析、凝集、融着する工程 (II) は、重合工程 (I) によって得られた樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させる（塩析と融着とを同時に起こ

させる) ことによって、非球形のトナー粒子を得る工程である。

【0111】

この塩析、凝集、融着する工程 (II) においては、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、エステルワックスなどの離型剤、荷電制御剤などの内添剤粒子 (数平均一次粒子径が 10 ~ 1000 nm 程度の微粒子) を加え、塩析、凝集、融着させてもよい。

【0112】

着色剤粒子は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0113】

着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析、凝集、融着処理に供される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度 (CMC) 以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液を挙げることができる。

【0114】

ここに界面活性剤としては、多段重合工程 (I) で使用した界面活性剤と同一のものを使用することができる。

【0115】

着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク (株) 製)、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0116】

樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させるためには、樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を添加するとともに、この分散液を、樹脂粒子のガラス転移温度 (T_g) 以上に加熱することが好ましい。

【0117】

更に好ましくは、凝集剤により複合樹脂粒子が所望の粒径に達した段階で凝集

停止剤が用いられる。その凝集停止剤としては、1価の金属塩、中でも塩化ナトリウムが好ましく用いられる。

【0118】

塩析、凝集、融着させるために好適な温度範囲としては、 $(T_g + 10) \sim (T_g + 50^\circ\text{C})$ とされ、特に好ましくは $(T_g + 15) \sim (T_g + 40^\circ\text{C})$ とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0119】

ここに、塩析、凝集、融着の際に使用する「凝集剤」としては、前述のようなアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を挙げることができる。

【0120】

本発明に係る塩析、凝集について説明する。

本発明において、「塩析、凝集、融着」とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。

【0121】

塩析と融着とを同時に行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させることが好ましい。

【0122】

本発明の静電荷像現像用トナーは、着色剤の不存在下において樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、あるいは必要に応じ離型剤分散液を加え当該樹脂粒子と着色剤粒子、離型剤、荷電制御剤とを塩析、凝集、融着させることにより調製されることが好ましい。

【0123】

このように、樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0124】

また、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

【0125】

さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

【0126】

上記記載の樹脂粒子形成に用いられる樹脂としては、例えば、熱可塑性結着樹脂などが挙げられ、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体または共重合体（スチレン系樹脂）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体または共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体または共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体または共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体または共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類の単独重合体または共重合体（オレフィン系樹脂）；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用

してもよい。

【0127】

これらの樹脂の中でもビニル系樹脂が特に好ましい。ビニル系樹脂の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合により樹脂粒子分散液を容易に調製することができる点で有利である。前記ビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、エチレンイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなどのビニル系高分子酸やビニル系高分子塩基の原料となるモノマーが挙げられる。本発明においては、前記樹脂粒子が、前記ビニル系モノマーをモノマー成分として含有するのが好ましい。本発明においては、これらのビニル系モノマーの中でも、ビニル系樹脂の形成反応の容易性等の点でビニル系高分子酸がより好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシル基を解離基として有する解離性ビニル系モノマーが、重合度やガラス転移点の制御の点で特に好ましい。

【0128】

尚、前記解離性ビニル系モノマーにおける解離基の濃度は、例えば、高分子ラテックスの化学（高分子刊行会）に記載されているような、トナー粒子等の粒子を表面から溶解して定量する方法などにより決定することができる。なお、前記方法等により、粒子の表面から内部にかけての樹脂の分子量やガラス転移点を決定することもできる。

【0129】

前記樹脂粒子の個数平均粒径としては、通常、大きくとも $1\mu\text{m}$ （ $1\mu\text{m}$ 以下）であり、 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ であるのが好ましい。前記個数平均粒径が $1\mu\text{m}$ を越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記個数平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記個数平均粒径は、例えばコールターカウンターなどを用いて測定することができる。

【0130】

前記着色剤分散液は、少なくとも着色剤を分散させてなる。前記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュポンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ロードミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジコ系、チオインジコ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。これらの着色剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0131】

前記着色剤の個数平均粒径としては、通常大きくとも $1\mu\text{m}$ （即ち $1\mu\text{m}$ 以下）であるが、大きくとも $0.5\mu\text{m}$ （即ち $0.5\mu\text{m}$ 以下）が好ましく、 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ が特に好ましい。前記個数平均粒径が $1\mu\text{m}$ を越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広くなったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記個数平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。更に、前記個数平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であると、得られるトナー粒子が、発色性、色再現性、OHP透過性等に優れる点で有利である。なお、前記個数平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0132】

本発明に用いられる帯電制御剤としては、例えば、4級アンモニウム塩化合物

、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。なお、本発明における帯電制御剤としては、凝集時や融合時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点で、水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

【0133】

本発明に用いられる現像剤について説明する。

本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0134】

一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

【0135】

(キャリア)

本発明のトナーはキャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの母体を構成する粒子として、磁性粒子やバインダー型（樹脂分散型）の心材等が用いられ、磁性粒子としては、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記キャリア粒子は、その個数平均粒径としては、 $20 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、更にキャリア表面がシリコンにより被覆された、シリコンコートキャリアが好ましい。

【0136】

キャリアの個数平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス (HELLOS)」(シンパティック (SYMPATTEC) 社製) により測定することができる。

【0137】

本発明に係る画像形成方法について説明する。

本発明に係る画像形成方法とは、感光体上に帯電、像露光を行って形成した静電潜像を、静電潜像現像用トナーを含有する現像剤にて現像し形成したトナー画

像を、接触転写方式を用いて転写材に転写し、その後分離、定着及びクリーニングを行う各工程を繰り返すことにより、多数枚の画像を形成する画像形成方法を云う。

【0138】

図3は転写ロールを用いた画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

図3に於いて感光体10は矢印方向に回転する有機感光体であり、11は前記感光体に一様な帯電を付与する帯電器であり、帯電器はコロナ放電器、ローラ帯電器、磁気ブラシ帯電器であってもよい。12はアナログ像露光または半導体レーザー、発光ダイオード等を用いたデジタル像露光光であり、該像露光光により感光体上に静電潜像が形成される。この静電潜像は個数平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ の微粒子トナーを含有する現像剤を収納する現像器13により接触または非接触で現像されて、前記感光体上にトナー画像が形成される。

【0139】

前記トナー画像はタイミングを合わせて搬送された転写材P上に転写ロール15により直流バイアス印加下、感光体への押圧力 $2.5\sim 100\text{kPa}$ 、好ましくは $10\sim 80\text{kPa}$ で転写される。

【0140】

前記転写ロール15へバイアス印加する直流バイアスの電源16は、好ましくは定電流電源または定電圧電源であり、前記定電流電源の場合は $5\sim 15\mu\text{A}$ であり、定電圧電源の場合は絶対値で $400\sim 1500\text{V}$ である。

【0141】

前記転写ロール15により画像が転写された転写材Pは感光体10から分離極14により分離され図示しない定着器へと搬送されて加熱定着される。

【0142】

転写後の感光体表面は、クリーニングブレード17によりクリーニングされ、その後除電ランプ(PCL)18で除電されて次の画像形成に備えられる。なお19は給紙ローラであり、20は定着器である。

【0143】

(定着方法)

また、本発明に使用される好適な定着方法である、接触加熱方式を図 4 (a)、(b) を用いて説明する。

【0 1 4 4】

図 4 (a)、(b) は、各々、本発明に用いられる定着器の一態様を示す概略断面図である。

【0 1 4 5】

本発明においては、特に、接触加熱方式として、熱圧定着方式、さらには熱ロール定着方式および固定配置された加熱体を内包した回転する加圧部材により定着する圧接加熱定着方式をあげることができる。

【0 1 4 6】

熱ロール定着方式では、多くの場合表面にテトラフルオロエチレンやポリテトラフルオロエチレン—パーフルオロアルコキシビニルエーテル共重合体類等を被覆した鉄やアルミニウム等で構成される金属シリンダー内部に熱源を有する上ローラーとシリコンゴム等で形成された下ローラーとから形成されている。熱源としては、線状のヒーターを有し、上ローラーの表面温度を 1 2 0 ~ 2 0 0 ℃程度に加熱するものが代表例である。定着部に於いては上ローラーと下ローラー間に圧力を加え、下ローラーを変形させ、いわゆるニップを形成する。ニップ幅としては 1 ~ 1 0 mm、好ましくは 1 . 5 ~ 7 mm である。定着線速は 4 0 mm / s e c ~ 6 0 0 mm / s e c が好ましい。

【0 1 4 7】

定着クリーニングの機構を付与して使用してもよい。この方式としてはシリコンオイルを定着の上ローラーあるいはフィルムに供給する方式やシリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェップ等でクリーニングする方法が使用できる。

【0 1 4 8】

次に、本発明で用いられる固定配置された加熱体を内包した回転する加圧部材により定着する方式について説明する。

【0 1 4 9】

この定着方式は、固定配置された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つフィ

ルムを介して転写材を加熱体に密着させる加圧部材とにより圧接加熱定着する方式である。

【0150】

この圧接加熱定着器は、加熱体が従来の加熱ローラーに比べて熱容量が小さく、転写材の通過方向と直角方向にライン状の加熱部を有するものであり、通常加熱部の最高温度は100～300℃である。

【0151】

なお、圧接加熱定着とは、通常よく用いられるごとく加熱部材と加圧部材の間を、未定着トナーをした転写材を通す方式等、加熱源に未定着トナー像を押し当てて定着する方法である。こうすることにより加熱が迅速に行われるため、定着の高速化が可能となるが、温度制御が難しく、加熱源表面部分等の未定着トナーを直接圧接される部分に、トナーが付着残留したいわゆるトナーオフセットが起こりやすく、また転写材が定着器に巻き付きを起こす等の故障も起こしやすいという問題点もある。

【0152】

この定着方式では、装置に固定支持された低熱容量のライン状加熱体は、厚さにして0.2～5.0mm、さらに好ましくは0.5～3.5mmで幅10～15mm、長手長240～400mmのアルミナ基板に抵抗材料を1.0～2.5mmに塗布したもので両端より通電される。

【0153】

通電はDC100Vの周期15～25msecのパルス波形で、温度センサーにより制御された温度・エネルギー放出量に応じたパルス幅に変化させてあたえる。低熱容量ライン状加熱体において、温度センサーで検出された温度T1の場合、抵抗材料に対向するフィルムの表面温度T2はT1よりも低い温度となる。ここでT1は120～220℃が好ましく、T2の温度はT1の温度と比較して0.5～10℃低いことが好ましい。また、フィルムがトナー表面より剥離する部分におけるフィルム材表面温度T3はT2とほぼ同等である。フィルムは、この様にエネルギー制御・温度制御された加熱体に当接して図4(a)の中央矢印方向に移動する。これら定着用フィルムとして用いられるものは、厚みが10～

35 μ m の耐熱フィルム、例えばポリエステル、ポリパーフルオロアルコキシビニルエーテル、ポリイミド、ポリエーテルイミドに、多くの場合はテフロン (R) 等のフッ素樹脂に導電材を添加し離型剤層を、5 ~ 15 μ m 被覆させたエンドレスフィルムである。

【0154】

フィルムの駆動には、駆動ローラーと従動ローラーにより駆動力とテンションをかけられて矢印方向へシワ・ヨレがなく搬送される。定着器としての線速は 40 ~ 600 mm/sec が好ましい。

【0155】

加圧ローラーはシリコーンゴム等の離型性の高いゴム弾性層を有し、フィルム材を介して加熱体に圧着され、圧接回転する。

【0156】

また、上記にはエンドレスフィルムを用いた例を説明したが、図4 (b) の様にフィルムシートの送り出し軸と巻き取り軸を使用し、有端のフィルム材を使用してもよい。さらには内部に駆動ローラー等を有しない単なる円筒状のものでもよい。

【0157】

上記定着器にはクリーニング機構を付与して使用してもよい。クリーニング方式としては、各種シリコーンオイルを定着用フィルムに供給する方式や各種シリコーンオイルを含浸させたパッド、ローラー、ウェップ等でクリーニングする方式が用いられる。

【0158】

なお、シリコーンオイルとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等を使用することが出来る。さらに、フッ素を含有するシロキサンも好適に使用することが出来る。

【0159】

図4 (a)、(b) は、各々、この定着器の一例を示す構成断面図である。

図4 (a) において、84 は装置に固定支持された低熱容量ライン状加熱体であって、一例として高さが1.0 mm、幅が10 mm、長手長が240 mmのア

ルミナ基板 85 に抵抗材料 86 を幅 1.0 mm に塗工したものであり、長手方向両端部より通電される。

【0160】

通電は例えば DC 100 V で通常は周期 20 msec のパルス状波形でなされ、検温素子 87 からの信号によりコントロールされ所定温度に保たれる。このためエネルギー放出量に応じてパルス幅を変化させるが、その範囲は例えば 0.5 ~ 5 msec である。

【0161】

このように制御された加熱体 84 に移動するフィルム 88 を介して未定着トナー像 93 を担持した転写材 94 を当接させてトナーを熱定着する。

【0162】

ここで用いられるフィルム 88 は、駆動ローラー 89 と従動ローラー 90 によりテンションをかけられた状態でシワの発生なく移動する。95 はシリコーンゴム等で形成されたゴム弾性層を有する加圧ローラーであり、総圧 0.4 ~ 2.0 N でフィルムを介して加熱体を加圧している。転写材 94 上の未定着トナー像 93 は、入口ガイド 96 により定着部に導かれ、加熱により定着像を得る。

【0163】

以上はエンドレスベルトで説明したが、図 4 (b) のごとく、フィルムシート繰り出し軸 91 および巻き取り軸 92 を使用し、定着用のフィルムは有端のものでもよい。

【0164】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0165】

実施例 1

《金属酸化物粒子の製造例》

以下、本発明に係る金属酸化物粒子の製造例について説明する。ここで、金属酸化物粒子の製造には、図 5 に記載の装置を用いた。

【0166】

室温下、表 1 の組み合わせの原料を混合し液状で堅型燃焼炉の頂部に設けられたバーナーに供給し、バーナー先端部に取り付けられた噴霧ノズルにおいて噴霧媒体の空気により微細液滴に噴霧し、プロパンの燃焼による補助火炎により燃焼させた。支燃性ガスとしてバーナーから酸素、空気を供給した。このときの原料供給量 $5 \sim 8 \text{ kg} / \text{HR}$ 、噴霧空気 $1 \sim 7 \text{ Nm}^3 / \text{HR}$ 、プロパン量 $0.4 \text{ Nm}^3 / \text{HR}$ 、酸素空気の供給量 $15 \sim 184 \text{ Nm}^3 / \text{HR}$ 及び断熱火炎温度 $2000 \sim 6000^\circ\text{C}$ に調整し、表 2 に記す金属酸化物粒子 1～7、および比較用金属酸化物粒子 1～2 を製造した。

【0167】

断熱火炎温度は、断熱系とみなして、燃焼により得られた熱量により燃焼後の生成もしくは残存するものが熱を消費して到達する温度である。よって、断熱火炎温度は、バーナーに供給する原料液、助燃ガスの時間当りの燃焼熱量を Q_1 、 Q_2 (kcal / HR) としたとき、全燃焼熱量 Q は $Q_1 + Q_2$ となる。

【0168】

一方、燃焼により生成、副生、残存したシリカ、水蒸気、 CO_2 、 O_2 、 N_2 の時間当りの量を N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 、 N_5 (mol / HR)、比熱を C_{p1} 、 C_{p2} 、 C_{p3} 、 C_{p4} 、 C_{p5} ($\text{kcal} / \text{mol}^\circ\text{C}$)、断熱火炎温度を t_a ($^\circ\text{C}$)、室温を 25°C としたとき、燃焼熱量と消費熱量は等価であり、

$$Q = (N_1 C_{p1} + N_2 C_{p2} + N_3 C_{p3} + N_4 C_{p4} + N_5 C_{p5}) (t_a - 25)$$

が得られる。更には、JANAF (Joint Army-Navy-Air-Force) 熱化学表により、種々の化学物質について、絶対温度 298°K ($=25^\circ\text{C}$) を基準として絶対温度 $T^\circ\text{K}$ ($T = t^\circ\text{C} + 273$) との標準エンタルピー差 $H^\circ T - H^\circ 298$ (KJ / mol) が示されており、つまりある化学物質 1 モル当りの 25°C から $t^\circ\text{C}$ ($t = T^\circ\text{K} - 273$) に至らせるのに消費される熱量を E (kcal / mol) とおくと

$$E = C_p (t - 25) = (H^\circ T - H^\circ 298) \times 0.2389$$

(但し、 $1 \text{ KJ} = 0.2389 \text{ kcal}$) が容易に得られる。よって、上記の式は金属酸化物粒子、水蒸気、 CO_2 、 O_2 、 N_2 の 298°K (25°C) から T

° K ($T = 273 + t$ °C) に至るモル当りの消費熱量をそれぞれ E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 、 E_5 (kcal/mol) とすると

$$Q = N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + N_4 E_4 + N_5 E_5$$

が成り立つ温度が断熱火炎温度 t_a となる。

【0169】

金属酸化物粒子 1～7、および比較用金属酸化物粒子 1～2 はサイクロン、バグフィルターで捕集し、電界効果型透過電子顕微鏡でドメインの平均径と形状係数を画像解析装置（ニレコ社製、ルーゼックス F）で計測した。

【0170】

形状係数は、下記式より算出される数値である。

（式）

形状係数 $S_F - 1$

$$= ((\text{ドメインの最大絶対長})^2 \times \pi) / ((\text{ドメインの投影面積}) \times 4)$$

$$= ((\text{最大径})^2 \times \pi) / ((\text{面積の和}) \times 4)$$

さらに同装置に接続したエネルギー分散型 X 線分析装置（EDX）でマトリクス、ドメインを構成する金属元素の質量比を測定した。

【0171】

また、金属酸化物粒子の水分量はカールフィシャー水分計で測定した。

以下、金属酸化物粒子形成の原料を表 1 に、得られた金属酸化物粒子の物性を表 2 に示す。

【0172】

【表 1】

金属 酸化物 番号	原料 1		原料 2		原料 3	
	原料名	混合比 (質量部)	原料名	混合比 (質量部)	原料名	混合比 (質量部)
1	化合物 1	72	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	14	化合物 A	14
2	化合物 1	72	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	15	化合物 B	13
3	化合物 1	72	N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	12	化合物 C	16
4	化合物 1	84	テトラクロロチタン	1	化合物 A	15
5	化合物 1	30	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	14	化合物 A	56
6	化合物 1	94	テトラクロロチタン	2	化合物 A	4
7	化合物 1	20	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	24	化合物 A	56
比較用 1	化合物 2	100	無添加	0	テトラクロロチタン	0
比較用 2	化合物 3	100	無添加	0	テトラクロロチタン	0

化合物 1 : ヘキサメチルジシロキサン

化合物 2 : γ-クロロプロピルトリメトキシシラン

化合物 3 : クロルトリメチルシラン

化合物 A : トリイソステアリルソプロピルチタネート

化合物 B : ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート

化合物 C : アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート

【0173】

【表 2】

金属 酸化物 粒子No.	金属酸化物粒子の特性								
	ドメイン マトリクス 構造の有無	マトリクス 組成	ドメイン 組成	ドメインの 形状係数	金属酸化物粒子 一次粒子径の 平均値	ドメインの 一次粒子径 の平均値	ドメイン径と 粒子径の比	ドメインの 質量比	金属酸化物粒子 の水分量
	(個数%)	(μm)	(μm)	(μm)	(nm)	(nm)	[—]	(質量%)	(質量%)
1	5.0	シリカ	TiO ₂	1.08	87	11	0.126	19	0.46
2	11.1	シリカ	ZrO ₂	1.04	105	15	0.143	22	0.23
3	3.1	シリカ	Al ₂ O ₃	1.09	58	6	0.103	21	0.64
4	38.5	シリカ	TiO ₂	1.16	41.4	2.1	0.051	11	0.6
5	82.0	シリカ	TiO ₂	1.03	154	28.7	0.186	59	1.8
6	1.0	シリカ	TiO ₂	1.22	24.4	1.2	0.049	12	0.6
7	94.3	シリカ	TiO ₂	1.01	287	58.6	0.204	58	1.8
比較1	なし	シリカ	—	—	—	—	—	—	1.1
比較2	なし	チタン	—	—	—	—	—	—	1.9

【0174】

実施例 2

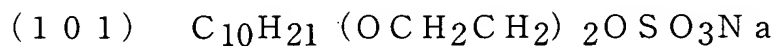
《静電荷像現像用トナー 1 の製造》

下記のようにトナー用樹脂分散液 1 の調製、着色粒子 1 の形成を経て、静電荷像現像用トナー（単にトナーともいう）を製造した。

【0175】

《ラテックス 1 HML の調製》

(1) 核粒子の調製（第一段重合）：攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5000 ml のセパラブルフラスコにアニオン系界面活性剤 (101)



7.08 質量部をイオン交換水 3010 質量部に溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下 230 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の温度を 80℃ に昇温させた。

【0176】

この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）9.2 質量部をイオン交換水 200 質量部に溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を 75℃ とした後、スチレン 70.1 質量部、n-ブチルアクリレート 19.9 質量部、メタクリル酸 10.9 質量部からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下し、この系を 75℃ にて 2 時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第一段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス (1H)」とする。

【0177】

(2) 中間層の形成（第二段重合）：攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン 105.6 質量部、n-ブチルアクリレート 30.0 質量部、メタクリル酸 6.2 質量部、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 5.6 質量部からなる単量体混合液に、結晶性物質として、上記式 (19) で表される化合物（以下、「例示化合物 (19)」という。）98.0 質量部を添加し、90℃ に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0178】

一方、アニオン系界面活性剤（上記式 (101)）1.6 質量部をイオン交換

水 2700 ml に溶解させた界面活性剤溶液を 98℃ に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス (1H) を固形分換算で 28 質量部添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク (株) 製) により、前記例示化合物 (19) の単量体溶液を 8 時間混合分散させ、乳化粒子 (油滴) を含む分散液 (乳化液) を調製した。

【0179】

次いで、この分散液 (乳化液) に、重合開始剤 (KPS) 5.1 質量部をイオン交換水 240 ml に溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水 750 ml とを添加し、この系を 98℃ にて 12 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第二段重合) を行い、ラテックス (高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液) を得た。これを「ラテックス (1HM)」とする。

【0180】

前記ラテックス (1HM) を乾燥し、走査型電子顕微鏡で観察したところ、ラテックスに取り囲まれなかった例示化合物 (19) を主成分とする粒子 (400 ~ 1000 nm) が観察された。

【0181】

(3) 外層の形成 (第三段重合) : 上記の様にして得られたラテックス (1HM) に、重合開始剤 (KPS) 7.4 質量部をイオン交換水 200 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃ の温度条件下に、スチレン 300 質量部、n-ブチルアクリレート 95 質量部、メタクリル酸 15.3 質量部、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 10.4 質量部からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第三段重合) を行った後、28℃ まで冷却しラテックス (高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物 (19) が含有されている複合樹脂粒子の分散液) を得た。このラテックスを「ラテックス (1HML)」とする。

【0182】

このラテックス (1 HML) を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000 および 13,000 にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は 122 nm であった。

【0183】

アニオン系界面活性剤 (101) 59.0 質量部をイオン交換水 1600 ml に攪拌溶解し、この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リーガル 330」(キャボット社製) 420.0 質量部を徐々に添加し、次いで「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下「着色剤分散液 1」という。)を調製した。この着色剤分散液における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒径で 89 nm であった。

【0184】

ラテックス 1 HML 420.7 質量部(固形分換算)と、イオン交換水 900 質量部と、166 質量部の着色剤分散液 1 とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器(四つ口フラスコ)に入れ攪拌した。容器内の温度を 30℃ に調整した後、この溶液に 5 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 10.0 に調整した。

【0185】

次いで、塩化マグネシウム・6水和物 12.1 質量部をイオン交換水 1000 ml に溶解した水溶液を、攪拌下、30℃ にて 10 分間かけて添加した。3 分間放置した後に昇温を開始し、この系を 6~60 分間かけて 90℃ まで昇温し、会合粒子の生成を行った。その状態で、「コールターカウンター TA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が 4 μ m になった時点で、塩化ナトリウム 80.4 質量部をイオン交換水 1000 ml に溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、更に熟成処理として液温度 98℃ にて 2 時間にわたり加熱攪拌することにより、粒子の融着及び結晶性物質の相分離を継続させた。

【0186】

その後、30℃ まで冷却し、塩酸を添加して pH を 4.0 に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子をバスケット型遠心分離機「MARK III 型式番号 6

0×40」(松本機械株式会社製)で固液分離し、着色粒子のケーキを形成した。該着色粒子のケーキは前記バスケット型遠心分離機内で水洗浄され、その後「フラッシュジェットドライヤー」(セイシン企業株式会社製)に移し、水分量が0.5質量%となるまで乾燥して着色粒子を得た。この着色粒子100質量部に表1記載の、1.0質量部の金属酸化物粒子1と一次粒子径12nmの疎水性シリカ0.6質量部を添加し45 μ mの目開きのシーブを用いて粗大粒子を除去し静電荷像現像用トナー1(トナー1)を得た。

【0187】

《静電荷像現像用トナー2の製造》

－樹脂微粒子分散液の調製－

スチレン370質量部、n-ブチルアクリレート30質量部、アクリル酸8質量部、ドデカンチオール24質量部四臭化炭素4質量部を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤6質量部及びアニオン性界面活性剤(ドデシル)10質量部をイオン交換水550質量部に溶解したフラスコ中で乳化重合させ、10分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4質量部を溶解したイオン交換水50質量部を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、150nmであり、T質量部=58℃、重量平均分子量Mw=11500の樹脂粒子が分散された樹脂微粒子分散液が得られた。この分散液の固形分濃度は40質量%であった。

【0188】

－離型剤分散液の調製－

パラフィンワックス 100質量部

(HNP0190:日本精蠟(株)製、融点85℃)

カチオン性界面活性剤 5質量部

(サニゾールB50:花王(株)製)

イオン交換水 240質量部

以上の成分を、丸型ステンレス鋼製フラスコ中でホモジナイザー(ウルトラタラックスT50:IKA社製)を用いて10分間分散した後、圧力吐出型ホモジ

ナイザーで分散処理し、平均粒径が550nmである離型剤粒子が分散された離型剤分散液1を調製した。

—凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液	234部
着色剤分散液1	40部
離型剤分散液1	40部
ポリ塩化アルミニウム	1.8部
イオン交換水	600部

以上の成分を、丸型ステンレス鋼鉄フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら55℃まで加熱した。55℃で30分保持した後、D50が4.8μmの凝集粒子が生成していることを確認した。更に加用オイルバスの温度を上げて56℃で2時間保持し、D50は5.9μmとなった。その後、この凝集体粒子を含む分散液に32質量部の樹脂微粒子分散液を追加した後、加熱用オイルバスの温度を55℃まで上げて30分間保持した。この凝集体粒子を含む分散液、1N水酸化ナトリウムを追加して、系のpHを5.0に調整した後ステンレス製フラスコを密閉し、磁気シールを用いて攪拌を継続しながら95℃まで加熱し、6時間保持し常温まで冷却した。その後、バスケット型遠心分離機「MARKIII 型式番号60×40」（松本機械株式会社製）で固液分離し、着色粒子のケーキを形成した。該着色粒子のケーキは前記バスケット型遠心分離機内で水洗浄され、その後「フラッシュジェットドライヤー」（セイシン企業株式会社製）に移し、水分量が0.5質量%となるまで乾燥して着色粒子を得た。以下、金属酸化物粒子1の代わりに金属酸化物粒子2を使用した以外はトナー1と同様にしてトナー2を得た。

【0189】

《静電荷像現像用トナー3の製造》

スチレン＝165質量部、n-ブチルアクリレート＝35質量部、カーボンブラック＝10質量部、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物＝2質量部、スチレン-メタクリル酸共重合体＝8質量部、パラフィンワックス（mp＝70℃）＝

20質量部を60℃に加温し、TKホモミキサー（特殊機化工業社製）にて12000rpmで均一に溶解、分散した、これに重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-バレロニトリル）=10質量部を加えて溶解させ、重合性単量体組成物を調製した。

【0190】

ついで、イオン交換水710質量部に0.1M燐酸ナトリウム水溶液450質量部を加え、TKホモミキサーにて13000rpmで攪拌しながら1.0M塩化カルシウム68質量部を徐々に加え、燐酸三カルシウムを分散させた懸濁液を調製した。この懸濁液に上記重合性単量体組成物を添加し、TKホモミキサーにて10000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。

【0191】

その後、市販の重合反応装置を使用し、75～95℃にて5～15時間反応させた。塩酸により燐酸三カルシウムを溶解除去した。その後バスケット型遠心分離機「MARKIII 型式番号60×40」（松本機械株式会社製）で固液分離し、着色粒子のケーキを形成した。該着色粒子のケーキは前記バスケット型遠心分離機内で水洗浄され、その後「フラッシュジェットドライヤー」（セイシン企業株式会社製）に移し、水分量が0.5質量%となるまで乾燥して着色粒子を得た。以下、金属酸化物粒子1の代わりに金属酸化物粒子3を使用した以外はトナー1と同様にしてトナー3を得た。

【0192】

《静電荷像現像用トナー4の製造》

（トナー用分散液の調製）

ポリビニルブチラール

8質量部

（ポリ酢酸ビニル単位：2質量%、ポリビニルアルコール単位：19質量%、ポリビニルアセタール単位：79質量%、平均重合度：630）

2-メチル-2-ブタノール

300質量部

スチレン

82質量部

n-ブチルアクリレート

18質量部

からなる混合物を十分に溶解し、これに

カーボンブラック

7 質量部

ガラスビーズ (直径 1 mm)

500 質量部

を投入し、ペイントシェーカーで 6 時間攪拌した後、メッシュでガラスビーズを除去した。

【0193】

機械的攪拌機、窒素バブリング用導入管をとりつけた重合容器を 15℃ に保持しつつ、これに、得られた分散液 300 質量部と、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 3.6 質量部を、徐々に投入して重合反応系を形成した。このときの重合反応系の顔料分散率 ϕ は 1.01 であった。また、重合反応系内の溶存酸素量は 8.2 m 質量部/リットルであった。

【0194】

重合反応系を 20℃ に保持しつつ、重合反応系内の溶存酸素量が 0.2 m 質量部/リットルになるまで液中に窒素をバブリングした。これを 7.5℃ に加熱し、攪拌下 12 時間重合した。重合中も窒素のバブリングを継続した。

【0195】

反応終了後、攪拌しつつ 20℃ まで冷却した。その後バスケット型遠心分離機「MARK III 型式番号 60×40」(松本機械株式会社製)で固液分離し、着色粒子のケーキを形成した。該着色粒子のケーキは前記バスケット型遠心分離機内で水洗浄され、その後「フラッシュジェットドライヤー」(セイシン企業株式会社製)に移し、水分量が 0.5 質量% となるまで乾燥して着色粒子を得た。以下、金属酸化物粒子 1 の代わりに金属酸化物粒子 4 を使用した以外はトナー 1 と同様にしてトナー 4 を得た。

【0196】

《静電荷像現像用トナー 5 の製造》

ー顔料分散液の調製ー

ポリエステル樹脂

50 部

(T 質量部; 60℃、軟化点; 98℃、重量平均分子量; 18000)

カーボンブラック

50 部

酢酸エチル

100 部

上記材料組成の分散液に、ガラスビーズを加えサンドミル分散機に装着した。

【0197】

分散容器回りを冷却しながら、高速攪拌モードで3時間分散し酢酸エチルで希釈することにより着色剤濃度15質量%濃度の着色剤分散液2を調製した。

【0198】

—微粒子化ワックスの作製—

パラフィンワックス：（融点：85℃） 15部

トルエン 85部

上記材料を攪拌羽根を装着し、容器回りに熱媒を循環させる機能を持った分散機に投入した。毎分83回転で攪拌しながら徐々に温度を上げてゆき、最後に100℃に保ったまま3時間攪拌した。次に攪拌を続けながら毎分約2℃の割合で室温まで冷却し、微粒子化したワックスを析出させた。このワックス分散液を高压乳化機APVAULIN HOMOGENIZER 15MR型を用い、圧力550k質量部/cm²で再度分散を行った。同様にワックス粒度を測定したところ0.69μmであった。作製した微粒子化ワックスの分散液は、ワックスの質量濃度が15質量%濃度になるように酢酸エチルで希釈した。

【0199】

—油相の作製—

ポリエステル樹脂 85部

（ガラス転移点；60℃、軟化点；98℃、重量平均分子量；18000）

着色剤分散液2 50部

微粒子化ワックスの分散液：（ワックス濃度15質量%） 33部

酢酸エチル 32部

上記材料組成の油相をポリエステル樹脂が十分に溶解することを確認したのち調製した。上記油相を、ホモキサー（エースホモジナイザー、日本精機社製）に投入し、毎分16000回転で二分間攪拌し、均一な油相を調製した。

—水相の作製—

炭酸カルシウム：（平均粒径0.03μm） 60部

純水 40部

上記材料をボールミルで4日間攪拌して得られた炭酸カルシウム水溶液を水相とした。上述したレーザ回折／散乱粒度分布測定装置LA-700（堀場製作所）を用いて炭酸カルシウムの平均粒度を測定すると約 $0.08\mu\text{m}$ であった。

【0200】

カルボキシルメチルセルロース 2部

（セロゲンBSH；第一工業製薬）

純水 98部

上記材料をボールミルで攪拌して得られたカルボキシルメチルセルロースを水相とした。

【0201】

—球形粒子の調製—

油相 55部

水相（炭酸カルシウム水溶液） 15部

水相（カルボキシルメチルセルロース水溶液） 30部

上記材料をコロイドミル（日本精機社製）に投入し、ギャップ間隔 1.5mm 、毎分9400回転で40分間乳化をおこなった。次に上記乳化物を、ロータリーエバポレータに投入、室温 30mmHg 質量部の減圧下で3時間脱溶媒を行った。その後 12M 塩酸を $\text{pH}2$ になるまで加え、炭酸カルシウムをトナー表面から除去した。その後、 10N の水酸化ナトリウムを $\text{pH}10$ になるまで加え、さらに超音波洗浄槽中で攪拌しながら一時間攪拌を継続した。

【0202】

ついでバスケット型遠心分離機「MARKIII 型式番号 60×40 」（松本機械株式会社製）で固液分離し、着色粒子のケーキを形成した。該着色粒子のケーキは前記バスケット型遠心分離機内で水洗浄され、その後「フラッシュジェットドライヤー」（セイシン企業株式会社製）に移し、水分量が 0.5 質量%となるまで乾燥して着色粒子を得た。以下、金属酸化物粒子1の代わりに金属酸化物粒子5を使用した以外はトナー1と同様にしてトナー5を得た。

【0203】

《静電荷像現像用トナー6の製造》

合成例 1〔ポリエーテル樹脂 (A) の合成〕

攪拌装置、窒素導入管、温度計、原料等注入口を備えた高圧反応装置に、水酸化カリウム 0.5 部及び溶媒であるトルエン 200 部を入れ、系内の圧力を 10 K 質量部/cm²、温度を 40℃ に保ち、攪拌しながらプロピレンオキシド 10.8 部及びスチレンオキシド 89.2 部からなる混合液を少量ずつ注入し、分子量変化の様子を末端基適定により追跡し、数平均分子量が 7,000 になったところで反応を終了させた。このとき注入したモノマーの総量は、プロピレンオキシドが 8.64 部で、スチレンオキシドが 71.4 部であった。得られた高分子溶液から 4,000 Pa の減圧下にトルエン及び未反応モノマーを留去させて、ポリエーテル樹脂 (A-1) を得た。

【0204】

合成例 1 で得られたポリエーテル樹脂 (A-1) 18 部と、合成例 3 で得られたポリエステル系樹脂 (B-1) 72 部と、カーボンプラック 10 部とを、2 軸連続混練機を用いて 180℃ に加熱された着色樹脂溶融体とし、キャビトロン CD1010 (ユーロテック社製回転型連続分散装置) に毎分 100 質量部の速度で移送した。別途準備した水性媒体タンクには試薬アンモニア水をイオン交換水で希釈した 0.37 質量%濃度の希アンモニア水を入れ、熱交換器で 150℃ に加熱しながら毎分 0.1 リットルの速度で、上記着色樹脂溶融体と同時にキャビトロンに移送し、回転子の回転速度が 7500 rpm、圧力が 5 K 質量部/cm² の運転条件で、着色樹脂球状微粒子が分散された温度 160℃ の分散液を得、さらに 30 秒間で温度 40℃ まで冷却した。その後、バスケット型遠心分離機「MARK III 型式番号 60×40」(松本機械株式会社製) で固液分離し、着色粒子のケーキを形成した。該着色粒子のケーキは前記バスケット型遠心分離機内で水洗浄され、その後「フラッシュジェットドライヤー」(セイシン企業株式会社製) に移し、水分量が 0.5 質量% となるまで乾燥して着色粒子を得た。

【0205】

以下、金属酸化物粒子 1 の代わりに金属酸化物粒子 6 を使用した以外はトナー 1 と同様にしてトナー 6 を得た。

【0206】

《静電荷像現像用トナー7の製造》

(ポリエステル樹脂Bの調製)

テレフタル酸ジメチル 715.0 g と、5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム 95.8 g と、プロパンジオール 526.0 g と、ジエチレングリコール 48.0 g と、ジプロピレングリコール 247.1 g と、水酸化ブチルスズ触媒 1.5 g とを重縮合反応器に入れた。混合物を 190℃ に加熱し、メタノール副生物を蒸留受け器に集めながら、ゆっくりと約 200～202℃ まで温度を上げた。次に、約 4.5 時間かけて圧力を大気圧から約 1067 Pa まで下げながら、温度を約 210℃ まで上げた。生成物を取り出し、ガラス転移温度が 53.8℃ の「ポリエステル樹脂B」を調製した。

【0207】

(ポリエステル樹脂分散液の調製)

次に、上記「ポリエステル樹脂B」168 g を 1,232 g の脱イオン水に加え、98℃ で 2 時間攪拌して、「ポリエステル樹脂分散液」を調製した。

【0208】

(会合工程)

反応器に、1,400 g の「ポリエステル樹脂分散液」と、14.22 g のカーボンブラックとを加え分散した。次に、酢酸亜鉛を脱イオン水に溶解して、5 質量% の酢酸亜鉛溶液を調製した。この溶液を、秤の上に置いた貯蔵器に入れ、0.01～9.9 ml / 分で酢酸亜鉛溶液を正確に供給可能なポンプに接続した。分散液の会合に必要な酢酸亜鉛の量は、分散液中の樹脂質量の 10% である。

【0209】

分散液を 56℃ に加熱した後、酢酸亜鉛溶液を 9.9 ml / 分でポンプ供給し、会合を開始した。酢酸亜鉛の全量の 60 質量% (5 質量% 溶液で 205 g) を加えたら、ポンプの添加速度を 1.1 ml / 分に下げ、酢酸亜鉛の量が分散液中の樹脂の 10 質量% に等しく (5 質量% 溶液で 335 g) なるまで添加を続け、80℃ で 9 時間攪拌した。

【0210】

その後バスケット型遠心分離機「MARK III 型式番号 60×40」(松本

機械株式会社製)で固液分離し、着色粒子のケーキを形成した。該着色粒子のケーキは前記バスケット型遠心分離機内で水洗浄され、その後「フラッシュジェットドライヤー」(セイシン企業株式会社製)に移し、水分量が0.5質量%となるまで乾燥して着色粒子を得た。さらに金属酸化物粒子1の代わりに金属酸化物粒子6を使用した以外はトナー1と同様にしてトナー6を得た。

【0211】

《比較用トナー1の製造》

トナー1の製造において、金属酸化物粒子1の代わりに比較用金属酸化物粒子1(比較1ともいう)を使用した以外は同様にして比較用トナー1を得た。

【0212】

《比較用トナー2の製造》

トナー2の製造において、金属酸化物粒子2の代わりに比較用金属酸化物粒子2(比較2ともいう)を使用した以外は同様にして比較用トナー2を得た。

【0213】

得られたトナーの物性を表3に示す。

【0214】

【表3】

トナー	金属酸化物粒子	角がない粒子の比 (個数%)	粒度分布の変動係数 (%)	備 考
1	金属酸化物粒子1	72.1	18.6	本発明
2	金属酸化物粒子2	72.1	18.6	本発明
3	金属酸化物粒子3	72.1	18.6	本発明
4	金属酸化物粒子4	62.1	23.4	本発明
5	金属酸化物粒子5	62.1	23.4	本発明
6	金属酸化物粒子6	48.2	26.3	本発明
7	金属酸化物粒子7	48.2	26.3	本発明
比較用1	比較用金属酸化物粒子1	72.1	18.6	比較例
比較用2	比較用金属酸化物粒子1	72.1	18.6	比較例

【0215】

得られた静電荷像現像用トナー 1 ～ 7、比較用トナー 1、2 の各々について下記のような評価を行った。

【 0 2 1 6 】

評価にあたり、電子写真方式を採用した市販のカラープリンタ C - 1 6 1 6 （富士ゼロックス製）に感光体径 ϕ 2 0 mm に改造した。感光体のクリーニングブラシ、中間転写体の清掃機構は外して評価した。4 色分の現像器には上記記載のトナーを用い、現像剤性能を明確に評価するためすべて、同一の現像剤をセット可能に改造し、画像を評価した。

【 0 2 1 7 】

《低温低湿での帯電量上昇》

低温低湿（1 0℃，2 0 % R H）での初期 5 万プリントを印字し帯電量と画像濃度を測定した。帯電量は、4 つの現像器内の現像剤をサンプリングし、吸引式帯電量測定器で測定した。画像濃度はマクベス濃度計で、非画像部を 0 とした相対濃度を測定し、下記のようにランク評価した。

【 0 2 1 8 】

◎：初期 5 万プリントの帯電量変化が $3.0 \mu\text{C}/\text{g}$ 未満であり、且つ画像濃度の低下が 0. 0 1 未満である（優良）

○：初期 5 万プリントの帯電量変化が $3.0 \sim 6.0 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、且つ画像濃度の低下が 0. 0 4 未満である（良好）

×：初期 5 万プリントの帯電量変化が $6.0 \mu\text{C}/\text{g}$ より大きく、且つ画像濃度の低下が 0. 0 4 以上である（不良）

《低温低湿での転写はじき》

ランクゼロックス社の 2 0 0 g 紙を低温低湿（1 0℃，2 0 % R H）で連続 3 2 枚プリントした。相対濃度 0. 2 ～ 0. 3 となるハーフトーンを印字し、画像後端部に放電による斑紋の発生を確認した。

【 0 2 1 9 】

◎：放電による斑紋が一枚もない（優良）

○：凝視しなければ検知できないほどの斑紋が 1 ～ 2 枚ある（良好）

×：明瞭な斑紋が 3 枚以上発生した（不良）

《外添剤離脱》

市販の電界効果型走査型電子顕微鏡にて、キャリア表面を4万倍で観察した。

【0220】

◎：ほとんどトナーから離脱した外添剤が付着していない

○：トナーから離脱した外添剤が $1\mu\text{m}$ 四方のエリアに2～10個存在するが、帯電阻害は発生せず、実用上問題ない

△：トナーから離脱した外添剤が $1\mu\text{m}$ 四方のエリアに11個以上存在し、帯電量が初期に比較し $4\sim 10\mu\text{C/g}$ 質量部低下する傾向が出た。

【0221】

×：トナーから離脱した外添剤が $1\mu\text{m}$ 四方のエリアに30個以上存在し、帯電量が初期に比較し $10\mu\text{C/g}$ 質量部以上低下し、トナー飛散、かぶりが発生した

《現像剤寿命》

メーカー仕様3万プリントに対して、現像剤は3万ごとにテスト済みの現像剤を他のカートリッジに次々と入れ替えて耐久テストを継続した。

【0222】

◎：のべ60万プリント以上使用可能であった（優良）

○：のべ30万～60万プリントの寿命であった（良好）

△：のべ6万～30万プリントの寿命であった（実用可能）

×：のべ3万～6万プリントの寿命であった（不良）

《クリーナーレスプロセスの適用性》

メーカー仕様3万プリントの間で下記のようなランク評価を行った。

【0223】

◎：帯電ローラーのトナー汚染、転写ローラーのトナー汚染による白スジが全くない、また、直前に印字した細線等が次の画像に現れることが皆無（優良）

○：帯電ローラーのトナー汚染、転写ローラーのトナー汚染による白スジが検知できなかった。直前に印字した細線等が次の画像に現れることが稀にあったが、凝視しなければ検知できず実用上問題ない（良好）

×：帯電ローラーのトナー汚染、転写ローラーのトナー汚染による白スジが発

生した。また、直前に印字した細線等が次の画像に明瞭に検知された（不良）

《保存安定性》

各トナー 1 g をガラス製のサンプル管に入れ、5 0 ℃、9 0 % R H の恒温層に 4 8 時間放置した。その後、2 8 メッシュの試験篩にかけメッシュ上に残ったトナー顆粒を秤量し、顆粒発生率をもって保存性を評価した。

【0 2 2 4】

◎：顆粒発生が 1 0 % 未満（優良）

○：顆粒発生が 1 0 % 以上 3 0 % 未満（良好）

×：顆粒発生が 3 0 % 以上（実用不可）

得られた結果を表 4 に示す。

【0 2 2 5】

【表 4】

トナー	金属酸化物 粒子	低温低湿での 帯電量上昇	低温低湿での 転写はじき	外添剤 離脱	現像剤 寿命	クリーナーレス プロセスの適用性	保存 安定性	備 考
1	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
2	2	◎	○	◎	◎	◎	◎	本発明
3	3	◎	○	◎	◎	◎	◎	本発明
4	4	◎	◎	○	◎	○	◎	本発明
5	5	◎	◎	○	◎	○	◎	本発明
6	6	○	○	○	○	○	◎	本発明
7	7	○	○	○	○	○	◎	本発明
比較用 1	比較 1	×	×	○	○	×	○	比較例
比較用 2	比較 2	○	×	×	×	×	○	比較例

【0226】

表 4 から、比較のトナーに比べて、本発明のトナーは、低温低湿での帯電量上

昇、低温低湿での転写ハジキが効果的に防止され、外添剤離脱がなく、現像剤の寿命が長く、クリーナーレスプロセスへの適用性があり、且つ、保存安定性にも優れていることが判る。

【0227】

【発明の効果】

本発明により、高転写性でクリーナープロセスへの高い適合性を有し、感光体表面の傷発生がなく（ホワイトスポットが発生しない）、キャリア、現像ローラや帯電装置の汚染がなく、トナーブリスタの発生がない、静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、画像形成方法及び電子写真画像形成装置を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ドメイン・マトリクス構造を有する金属酸化物粒子の断面図の一例である。

【図2】

(a) は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

【図3】

転写ロールを用いた画像形成装置の一例を示す概略断面図である。

【図4】

転写ベルトを用いた定着器の構成断面図である。

【図5】

金属酸化物粒子の製造装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

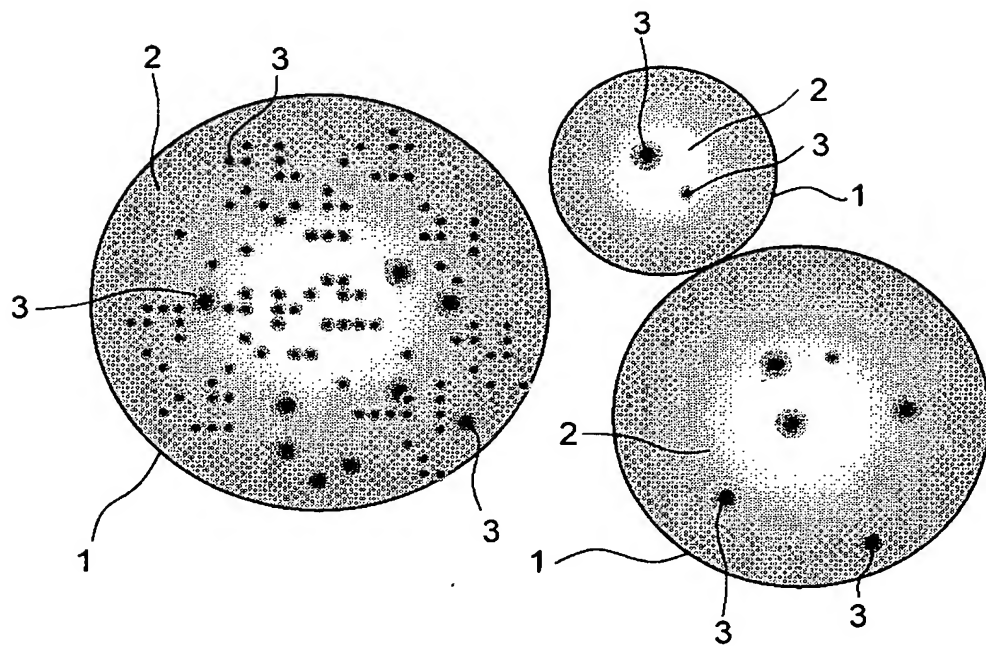
- 10 感光体
- 11 帯電器
- 12 像露光光
- 13 現像器
- 14 分離極
- 15 転写ロール

- 1 6 バイアス電源
- 1 7 クリーニングブレード
- 1 8 除電ランプ
- 1 9 給紙ローラ
- 2 0 定着器
- P 転写材
- 8 4 加熱体
- 8 5 アルミナ基板
- 8 6 抵抗材料
- 8 7 検温素子
- 8 8 フィルム
- 8 9 駆動ローラー
- 9 0 従動ローラー
- 9 1 繰り出し軸
- 9 2 巻き取り軸
- 9 3 未定着トナー像
- 9 4 転写材
- 9 5 加圧ローラー

【書類名】

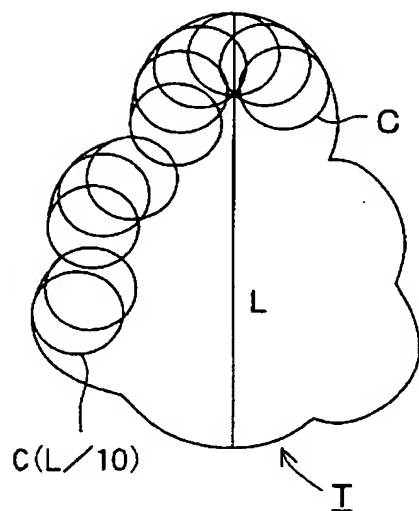
図面

【図 1】

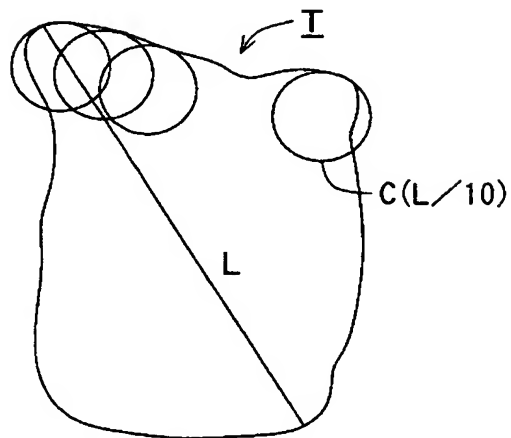


【図 2】

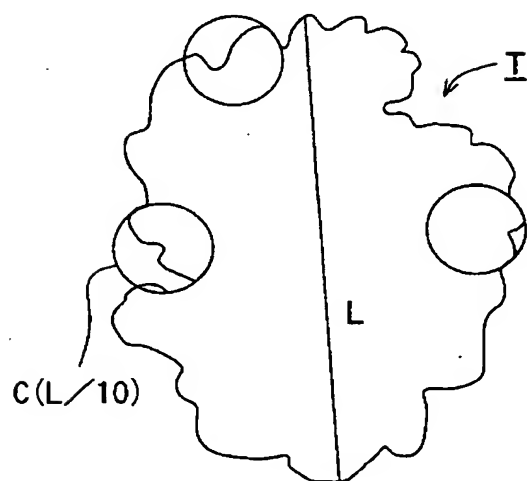
(a) 角がないトナー粒子



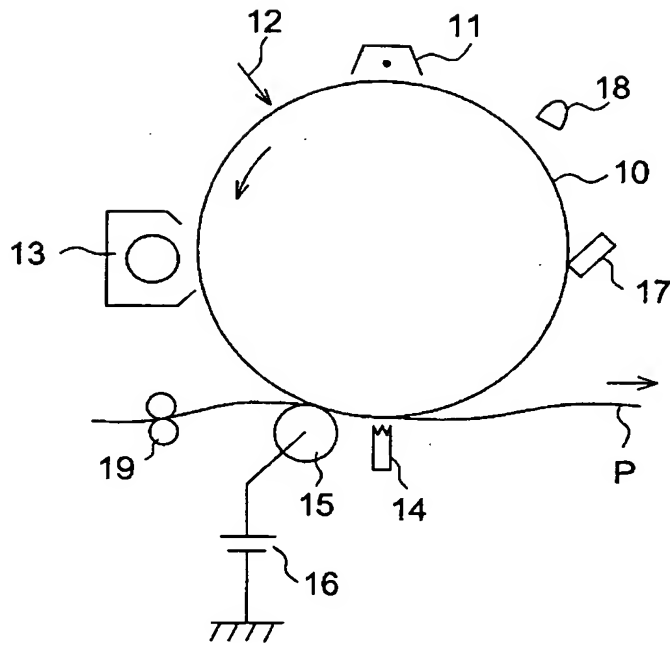
(b) 角があるトナー粒子



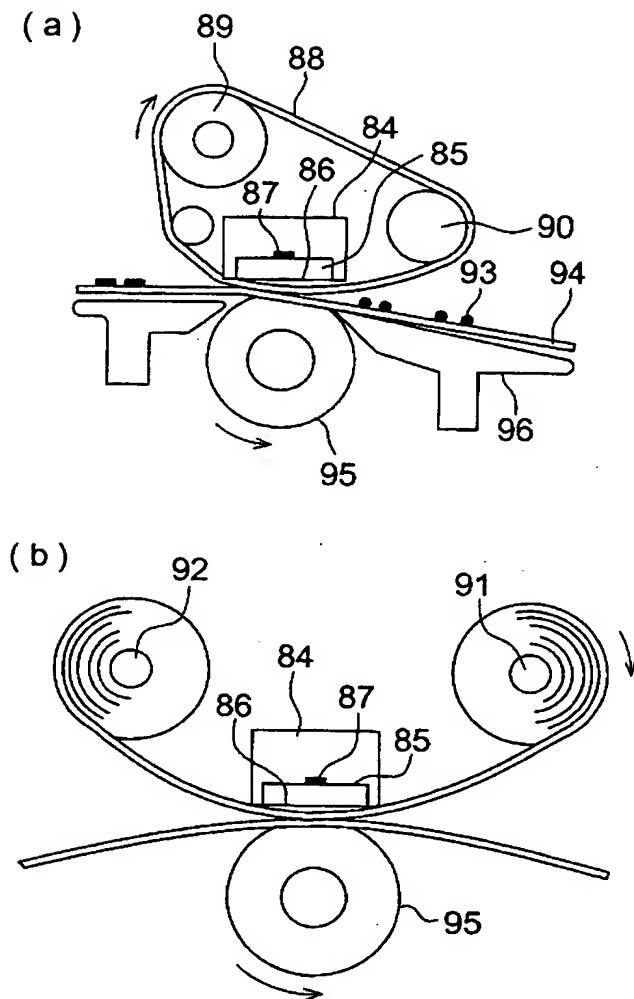
(c) 角があるトナー粒子



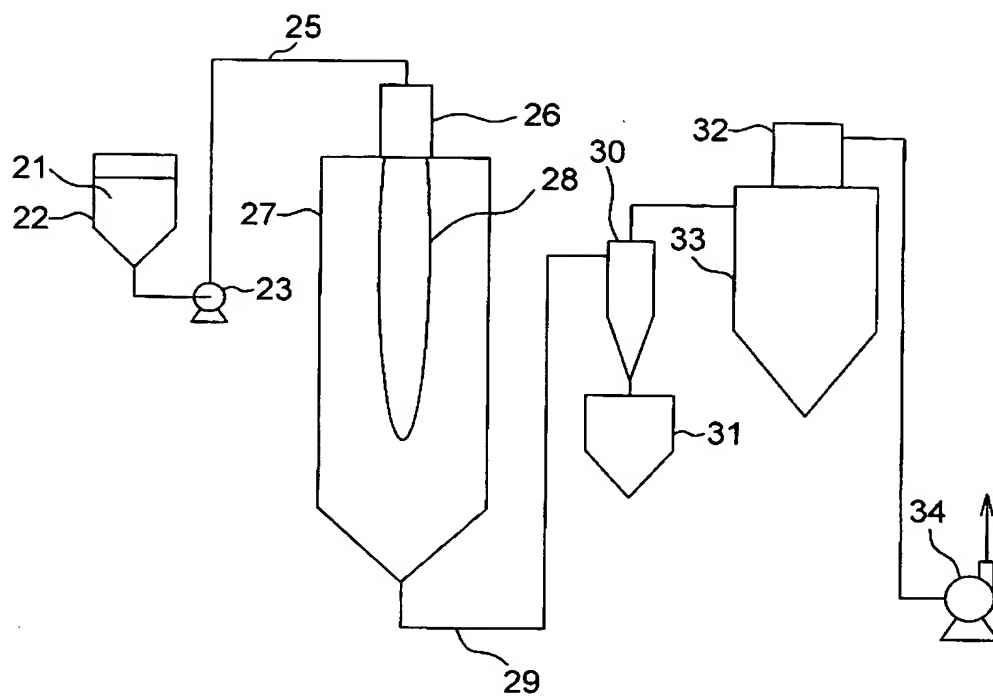
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高転写性でクリーナープロセスへの高い適合性を有し、感光体表面の傷発生がなく（ホワイトスポットが発生しない）、キャリア、現像ローラや帯電装置の汚染がなく、トナーブリスタの発生がない、静電荷像現像用トナー、二成分現像剤、画像形成方法及び電子写真画像形成装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも樹脂と着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、ドメイン・マトリクス構造を有する金属酸化物粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 3 8 9 4
受付番号	5 0 3 0 0 5 2 6 9 6 1
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 3 8 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカ株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社